

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE \*\*\*

RETABLE

Referenced Author (RAU)	Year (RPY)	VOL (RVL)	PG (RPG)	Referenced Work (RWK)	Referenced File
Centre Nat Etd Spatiale	1994			FR 2704099 A	HCAPLUS
Fuji Photo Film Co Ltd	1997			EP 0785586 A	HCAPLUS
Hirai, T	1994	141	2300	Journal of the Elect	HCAPLUS
Kearney, S	1985			US 4526846 A	HCAPLUS
Matsushita Electric Ind	1988			JP 63301467 A	HCAPLUS
Soffer, A	1979			US 4132837 A	HCAPLUS

L188 ANSWER 29 OF 43 HCAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

AN 1999:113260 HCAPLUS

DN 130:141661

TI Secondary nonaqueous electrolyte batteries

IN Sakai, Kenichi; Yamamoto, Kenji; Ueda, Naoki; Urushibara, Masaru

PA Nippon Denso Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

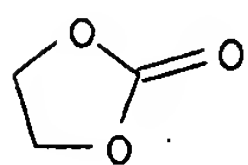
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

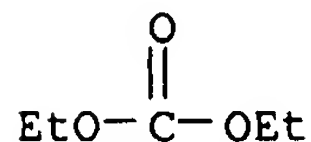
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 11040194	A	19990212	JP 1997-192239	19970717 <--
PRAI	JP 1997-192239		19970717 <--		
AB	The batteries use an electrolyte containing an optical stabilizing agent selected from naphthoquinone, fluorene, epoxides, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl compds., and hindered amines.				
IT	96-49-1, Ethylene carbonate 105-58-8, Diethyl carbonate 616-38-6, Dimethyl carbonate 21324-40-3, Lithium hexafluorophosphate				
	RL: DEV (Device component use); USES (Uses) (nonaq. electrolyte solns. contg, optical stabilizing agents for secondary lithium batteries)				
RN	96-49-1 HCAPLUS				
CN	1,3-Dioxolan-2-one (9CI) (CA INDEX NAME)				



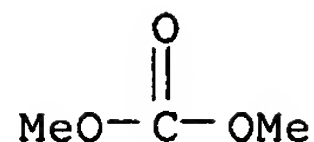
RN 105-58-8 HCAPLUS

CN Carbonic acid, diethyl ester (6CI, 8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)



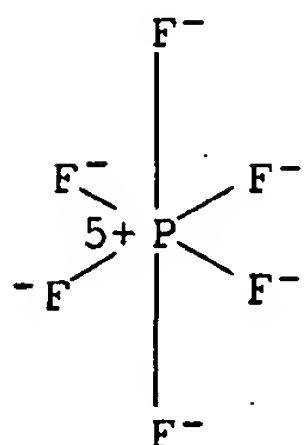
RN 616-38-6 HCAPLUS

CN Carbonic acid, dimethyl ester (6CI, 8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)



RN 21324-40-3 HCAPLUS

CN Phosphate(1-), hexafluoro-, lithium (8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)

● Li<sup>+</sup>

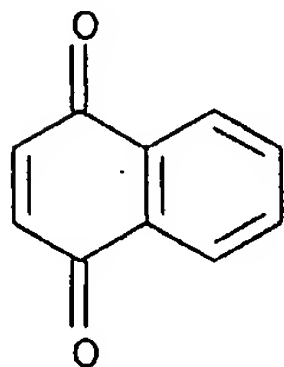
IT 130-15-4, 1,4-Naphthalenedione

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(nonaq. electrolyte solns. contg, optical stabilizing agents for secondary lithium batteries)

RN 130-15-4 HCAPLUS

CN 1,4-Naphthalenedione (9CI). (CA INDEX NAME)



(4)

L188 ANSWER 30 OF 43 HCAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

AN 1998:421186 HCAPLUS

DN 129:56517

TI Nonaqueous electrolyte batteries and secondary polymer electrolyte batteries

IN Arai, Kayo; Katsumata, Toshio

PA Toshiba Battery Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO..	DATE
PI	JP 10172615	A	19980626	JP 1996-336854	19961217 <--

jan delaval - 22 january 2007

PAT-NO: JP411040194A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11040194 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: February 12, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAKAI, KENICHI

YAMAMOTO, KENJI

UEDA, NAOKI

URUSHIBARA, MASARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DENSO CORP

N/A

APPL-NO: JP09192239

APPL-DATE: July 17, 1997

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with superior cycle characteristic, in which capacity deterioration due to a charging and discharging cycle is low.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery has a nonaqueous electrolyte made by dissolving electrolyte in organic solvent, and at least one of naphthoquinone, fluorene, epoxide, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrozine and hindered- amine (HALS) light stabilizer is added to the nonaqueous electrolyte. In addition, both benzo-triazole and benzo-quinone are added to the nonaqueous electrolyte.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40194

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-192239

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月17日

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 酒井 賢一

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72) 発明者 山本 賢治

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72) 発明者 植田 直樹

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクルに伴う容量劣化の小さい、サイ  
クル特性の優れた非水電解液二次電池を供給する。

【解決手段】 本発明の非水電解液二次電池は、電解質を  
有機溶媒に溶解させた非水電解液を備える非水電解液二  
次電池であって、該非水電解液には、ナフトキノン、フ  
ルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピク  
リルヒドラジル及びヒンダードアミン (HALS) 系光  
安定剤のうちの少なくとも一種が添加されていることを  
特徴とする。また、本発明のもう一つは、非水電解液に  
は、ベンゾトリアゾール及びベンゾキノンの両者が添加  
されていることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備える非水電解液二次電池であって、該非水電解液には、ナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びヒンダードアミン(HALS)系光安定剤のうちの少なくとも一種が添加されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】前記エポキシドは、1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、3, 4-エポキシシクロヘキサ 10 ンカルボン酸及び3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルのうちの少なくとも一種である請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】前記HALS系光安定剤は、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、[コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン]縮合物、ポリ{[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ]- 20 1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノール]}テトラギス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、並びに1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノール及び3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラスピロ[5, 5]ウンデカンとブタンテトラカルボン酸のエステル化合物のうちの少なくとも一種である請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】前記非水電解液には、ナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びHALS系光安定剤のうちの少なくとも一種が1~0.0001mol/L添加されている請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】前記非水電解液には、ナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、HALS系光安定剤のうちの少なくとも 40 1種の他に、ベンゾトリアゾール及びベンゾキノンのいずれかが添加されている請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】電解質を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備える非水電解液二次電池であって、該非水電解液には、ベンゾトリアゾール及びベンゾキノ 50 ンが添加されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項7】負極が炭素材料より構成される請求項1~6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備える非水電解液二次電池に関し、特にリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、エステルやエーテルなど有機溶媒に電解質を溶解させた非水電解液を備える非水電解液二次電池がある。中でも電池反応にリチウムが寄与するリチウム二次電池では、高い電池容量を有するとして特に注目を集め、数々の改良がなされてきた。その一例として、リチウムを吸蔵、放出することのできる炭素材料や酸化物から負極を構成したもの(特開平6-132027号公報など)がある。

【0003】しかしながら、このような非水電解液の溶媒にエステルやエーテルなどの有機溶媒を用いた非水電解液二次電池では、充放電を繰り返すにつれて電極表面で溶媒が分解され、充放電サイクルに伴う電池容量の劣化が大きいという問題があった。

## 【0004】

【課題しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、充放電サイクルに伴う容量劣化の小さい、サイクル特性の優れた非水電解液二次電池を供給することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電解質を有機溶媒に溶解させた非水電解液に、さらに少なくともナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、HALS系光安定剤のうち1種類または2種類以上を添加し、これを非水電解液二次電池に用いたところ、充放電サイクルに伴う電池の容量劣化が小さくなることを見出した。また、非水電解液にベンゾトリアゾール及びベンゾキノンの両者を添加し、これを非水電解液二次電池に用いたところ、充放電サイクルに伴う電池の容量劣化が小さくなることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。

## 【0006】すなわち、本発明の非水電解液二次電池

は、電解質を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備える非水電解液二次電池であって、該非水電解液には、ナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、HALS系光安定剤のうちの少なくとも一種が添加されていることを特徴とする。

【0007】また、本発明のもう一つの非水電解液二次電池は、電解質を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備える非水電解液二次電池であって、該非水電解液には、ベンゾトリアゾール及びベンゾキノ 50 ンが添加されていることを特徴とする。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池は、



いずれも電解質を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備える非水電解液二次電池であるが、こうした非水電解液において、ナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びHALS系光安定剤の少なくとも一種が添加されているもの（前者）と、ベンゾトリアゾール及びベンゾキノンの両者が添加されているもの（後者）とに大別される。

【0009】それぞれの非水電解液を説明する前に電池の全体構造から先ず説明する。電池の種類については特に限定されるものではないが、リチウム二次電池が最も好ましい。また、電池全体の構造については、いずれの電池においても特に限定されるものではなく、円筒型、ボタン型、角型等の各種形態で公知の構造とすることができる。

【0010】また、いずれの電池とも、正極を構成する正極活物質については特に限定されるものではないが、リチウム二次電池であるならば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等を用いることができる。また、負極を構成する材料についても特に限定されるものではないが、グラファイト等の炭素材料からなることが好ましい。

【0011】次に非水電解液について説明する。その有機溶媒及び電解質については、いずれの非水電解液二次電池においても特に限定されるものではなく、それぞれ公知のものを用いることができる。有機溶媒については、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のエステルやエーテルを用いることができ、これらの中から複数種選んで適当な割合で混合した混合有機溶媒を用いることが好ましい。電解質については、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ などを用いることができる。また、その溶解量は0.5~1.5mol/Lの割合が好ましい。

【0012】前者の電池では、有機溶媒に電解質を溶解し、この溶液にナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びHALS系光安定剤の少なくとも一種を添加することで非水電解液を調製することができる。ここで、エポキシドについては特に限定されるものではないが、1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、3, 4-エポキシシクロヘキササンカルボン酸及び3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルのうちの少なくとも一種であることが望ましい。これらの物質を選択的に含ませることにより、電池のサイクル特性をさらに向上させることができる。

【0013】また、HALS系光安定剤についても特に限定されるものではないが、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジ

ル)セバケート、〔コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン〕縮合物、ポリ{〔6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ〕-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノール〕}、テトラギス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、並びに1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノール及び3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラスピロ〔5, 5〕ウンデカンとブタンテトラカルボン酸のエステル化合物のうちの少なくとも一種であることが望ましい。これらの物質を選択的に含ませることにより、電池のサイクル特性をさらに向上させることができる。

【0014】ところで、非水電解液は、ナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びHALS系光安定剤のうちの少なくとも一種を1~0.0001mol/L含むことが望ましい。0.0001mol/L未満では、含有量が少なすぎてサイクル特性を十分に向上させることができなくなる。一方、1mol/Lを超える場合では、含有量が多すぎて有機溶媒及び電解質の働きが阻害され、電池の特性が低下する恐れがある。

【0015】さらに、非水電解液は、ナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、HALS系光安定剤のうちの少なくとも1種の他に、ベンゾトリアゾール及びベンゾキノンのいずれかを含むことが望ましい。その際の添加量も非水電解液1リットル当たり1~0.0001molが好ましい。ベンゾトリアゾール及びベンゾキノンを非水電解液にさらに含ませることにより、より一層の電池のサイクル特性の向上が可能となる。

【0016】一方、後者の電池でも、非水電解液の調製にあたっては、有機溶媒に電解質を溶解し、この溶液にベンゾトリアゾール及びベンゾキノンの両者を添加することで調製可能である。このとき、両者の添加量については特に限定されるものではない。また、添加順序に関しても特に限定されない。なお、以上のナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びHALS系光安定剤の少なくとも一種、並びにベンゾトリアゾール及びベンゾキノンの添加剤は、いずれも高純度でかつ水分の混入が少ないものを用いることが好ましい。これら添加剤を通じて水分が非水電解液中に混入すると、電池の特性が低下してしまう恐れがあるからである。

【0017】

【作用】本発明の非水電解液二次電池は、従来のものに

比べてサイクル特性に特に優れる。これは、非水電解液に添加したナフトキノン、フルオレン、エポキシド、

1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びHALS系光安定剤のうちの少なくとも1種、あるいはベンゾトリアゾール及びベンゾキノンが、電池のサイクル特性を向上させるからである。

【0018】電池のサイクル特性が向上する原因については今のところ明確にはわかっていないが、これらの添加剤が、電池の充放電時において、非水電解液の酸化還元反応の抑制、重合の抑制、酸の抑制、溶媒の分解物や電極表面におけるラジカルの捕捉等の働きをすることにより、非水電解液の分解及び劣化を防いでいることが考えられる。こうした非水電解液の分解及び劣化を防ぐ作用には、添加剤が電極表面に析出して形成された添加剤被膜も関与している可能性がある。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 本実施例の非水電解液二次電池は、図1に模式的に示すように角型のリチウム二次電池である。この電池1では、電極体2が非水電解液(図示せず)に浸されてケース4の中に固定配置されている。この電極体2は、方形板状の正極22と負極24とを、それらの間にセパレータ26を介在させて積層したものである。

【0020】正極22については、正極活物質に $\text{LiCoO}_2$ を採用し、この $\text{LiCoO}_2$ と、導電材である炭素材料と、結着材であるポリフッ化ビニリデンとを94:4:2の重量比で混合し、n-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーを調製した後、正極集電体であるアルミニウム箔に塗布し、続いて密度をあげるためにプレスして作製したものをを用いた。

【0021】負極24については、格子面(002)面におけるd値( $d_{002}$ )が0.337nm以下である炭素材料(グラファイト)を負極材料に採用し、この炭素材料と、結着材であるポリフッ化ビニリデンとを92.5:7.5の重量比で混合し、n-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーを調製した後、負極集電体である銅箔に塗布し、続いて密度をあげるためにプレスして作製したものをを用いた。

【0022】セパレータ26については、ポリエチレン製の微多孔膜を使用した。非水電解液については、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とジメチルカーボネート(DMC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを体積割合で25:20:15:40で混合した混合有機溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ の電解質を1mol/L溶解し、この溶液にナフトキノンを0.001mol/L添加したものをを用いた。

(実施例2) 本実施例では、ナフトキノンの代わりにフルオレンを0.01mol/L添加した他は、実施例1と同様にして非水電解液を調製した。この非水電解液を

用いて、実施例1の電池と同じ構成をもつリチウム二次電池を作製した。

(比較例1) 本比較例では、実施例1と同様にして混合有機溶媒と電解質との溶液を調製したが、この溶液にはナフトキノンなどの添加剤を何も添加しなかった。この溶液を非水電解液として用いて、実施例1と同じ構成をもつリチウム二次電池を作製した。

【サイクル特性の評価】実施例1及び実施例2、並びに比較例1の各電池を用いて充放電試験を行い、各電池のサイクル特性を評価した。

【0023】本充放電試験では、正極面積に対する電流密度を $3.1\text{mA}/\text{cm}^2$ として、まず充電を電圧4.2Vで行い、続いて放電を電圧3.0Vで行うといった一連の充放電を30サイクル繰り返した。次に、正極面積に対する電流密度を $0.62\text{mA}/\text{cm}^2$ に変え、先と同じ電圧で充放電を1サイクル行い、このときの放電容量を測定した。これら合計31サイクルの充放電を基本パターンとして測定した。

【0024】実施例1及び実施例2、並びに比較例1の各電池について、前記充放電の基本パターンを10回繰り返して放電容量を測定した。その際、正極面積に対する電流密度が $0.62\text{mA}/\text{cm}^2$ 時の放電容量比をプロットした。測定結果を図2に示す。この図2のグラフは、充放電サイクル数と放電容量との関係を示しており、放電容量の大きさは初回の放電容量を1とした比(放電容量比)で表した。

【0025】図2より、いずれの電池も初期の放電容量が同じであることがわかる。また、実施例1及び実施例2の電池では、充放電サイクル数の増加に伴う放電容量比の低下が比較例1の電池のものに比べて低いことがわかる。従って、この充放電試験の結果より、電解質を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備える非水電解液二次電池において、その非水電解液にナフトキノンあるいはフルオレンを添加することにより、初期の放電容量が低下することなく、充放電サイクル特性が向上することが明らかとなった。

【0026】このようにナフトキノンを非水電解液に添加することによって、充放電サイクル特性が向上する原因は明確にはわかっていないが、ナフトキノンが非水電解液に発生するラジカルを捕捉することにより溶媒の分解の進行を抑えていることが原因であると考えられる。一方、フルオレンを非水電解液に添加することによって、充放電サイクル特性が向上する原因についても明確にはわかっていないが、非水電解液に溶解していたこの添加物が電極表面に析出して被膜を形成することにより溶媒の分解を抑えていることが原因であると考えられる。

(実施例3) 本実施例では、ナフトキノンの代わりにエポキシドの一種である1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパンを0.01mol/L添加した他は、実施例

1と同様にして非水電解液を調製した。この非水電解液を用いて実施例1の電池と同じ構成をもつリチウム二次電池を作製した。

(実施例4) 本実施例では、ナフトキノンの代わりに1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルを0. 01 mol/L添加した他は、実施例1と同様にして非水電解液を調製した。この非水電解液を用いて、実施例1の電池と同じ構成をもつリチウム二次電池を作製した。

(実施例5) 本実施例では、ナフトキノンの代わりにHALS系光安定剤の一種であるポリ〔〔6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ〕-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノール〕〕 (以下、化合物Aと称する)を3. 94\*

\* g/L (約0. 001~0. 0001 mol/L) 添加した他は、実施例1と同様にして非水電解液を調製した。この非水電解液を用いて、実施例1の電池と同じ構成をもつリチウム二次電池を作製した。

〔サイクル特性の評価〕実施例3~5の各電池について、先述の実施例1らの電池の充放電試験と同様の充放電試験を行った。なお、本試験においては前記充放電の基本パターンを1回行って放電容量を測定した。その測定結果を表1に示す。また、比較のため、比較例1の電池についての測定結果も表1に併せて示した。なお、表1では放電容量の大きさは初回の放電容量を1とした比(放電容量比)で表した。

【0027】

【表1】

	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
31サイクル目での放電容量比	0. 91	0. 93	0. 92	0. 89

表1より、実施例3~5の各電池では、充放電サイクル数が31サイクル目での放電容量比の低下が比較例1の電池のものに比べて低いことがわかる。また、ここでは表示しなかったが、いずれの電池も初期の放電容量が同じであった。

【0028】 従って、この充放電試験の結果より、電解質を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備える非水電解液二次電池において、その非水電解液に1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及び化合物Aのいずれかを添加することにより、初期の放電容量が低下することなく、充放電サイクル特性が向上することが明らかとなった。

【0029】 1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパンを非水電解液に添加することにより、電池の充放電サイクル特性が向上する原因は明確にはわかっていないが、この添加物が充放電に伴って非水電解液中に発生する酸等の不純物を捕捉することにより、サイクル特性が改善されていると考えられる。一方、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルを添加することによって、充放電サイクル特性が向上する原因についても明確にはわかっていないが、1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパンを添加した場合と同様の原因が考えられる。

【0030】 また、化合物Aを非水電解液に添加することによって充放電サイクル特性が向上する原因についても明確にはわかっていないが、溶媒の分解に伴って発生するラジカルをこの添加物が捕捉することにより溶媒の分解の進行が抑えられていることが原因であると考えられる。なお、実施例3では1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパンを添加剤として用いたが、3, 4-エポ

※キシシクロヘキサンカルボン酸や3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルを用いても同じような作用と効果がある。

(実施例6) ECとDECとDMCとを体積割合で3: 5: 45: 20で混合した混合有機溶媒に、LiPF<sub>6</sub>の電解質を1 mol/L溶解し、この溶液にナフトキノンを0. 0005 mol/L添加し、さらにベンゾトリアゾールを0. 005 mol/L添加して非水電解液を調製した。この非水電解液を用いて、実施例1の電池と同じ構成をもつリチウム二次電池を作製した。

(実施例7) 本実施例では、ナフトキノンの代わりにベンゾキノンを0. 005 mol/Lした他は、実施例6と同様にして非水電解液を調製した。すなわち、この非水電解液にはベンゾキノンをベンゾトリアゾールとの両方が添加されている。この非水電解液を用いて、実施例1の電池と同じ構成をもつリチウム二次電池を作製した。

(比較例2) 本比較例では、実施例6と同様にして混合有機溶媒と電解質との溶液を調製したが、この溶液にはナフトキノンの添加剤を何も添加しなかった。この溶液を非水電解液として用いて、実施例1と同じ構成をもつリチウム二次電池を作製した。

(比較例3) 本比較例では、ナフトキノンは添加せずにベンゾトリアゾールのみを0. 005 mol/L添加した他は、実施例6と同様にして非水電解液を調製した。この非水電解液を用いて、実施例1の電池と同じ構成をもつリチウム二次電池を作製した。

(比較例4) 本比較例では、ナフトキノンを及びベンゾトリアゾールの代わりにベンゾキノンのみを0. 005 mol/L



○1/L添加した他は、実施例6と同様にして非水電解液を調製した。この非水電解液を用いて、実施例1の電池と同じ構成をもつリチウム二次電池を作製した。

【サイクル特性の評価】実施例6及び実施例7、並びに比較例2～4の各電池について、先述の実施例1らの電池の充放電試験と同様の充放電試験を行った。なお、本試験においては前記充放電の基本パターンを7回(21\*

\*7サイクル)行って放電容量を測定した。その測定結果を表2に示す。また、比較のため、比較例1の電池についての測定結果も表2に併せて示した。なお、表2では、放電容量の大きさは初回の放電容量を1とした比(放電容量比)で表した。

【0031】

【表2】

	実施例6	実施例7	比較例2	比較例3	比較例4
217サイクル目での放電容量比	0.84	0.86	0.82	0.82	0.76

表2より、実施例6及び実施例7の各電池では、充放電サイクル数が217サイクル目での放電容量比の低下が、比較例2～4比較例の電池のものに比べて低いことがわかる。

【0032】従って、この充放電試験の結果より、電解質を有機溶媒に溶解させた非水電解液を備える非水電解液二次電池において、その非水電解液にナフトキノンとベンゾトリアゾールの両方を添加したり、あるいはベンゾキノンとベンゾトリアゾールの両方を添加することにより、初期の放電容量が低下することなく、充放電サイクル特性が向上することが明らかとなった。

【0033】このようにナフトキノンとベンゾトリアゾールの両方を非水電解液に添加することによって、電池の充放電サイクル特性が向上する原因は明確にはわかっていないが、次の2つの原因が考えられる。1つは、ナフトキノンとベンゾトリアゾールとが共に電極表面に付着して電極表面に機械的に強固な被膜を形成し、金属リチウムのデンドライト析出の禁止作用をしているという考えである。もう一つは、非水電解液中に溶解しているこれらの添加物が溶媒の分解によって発生するラジカルを捕捉することにより、溶媒の分解が抑えられているという考えである。いずれの考えもまだはっきり証明されていないが、少なくともナフトキノンとベンゾトリアゾールとが協働して充放電サイクル特性を向上させていると考えられる。

【0034】一方、ベンゾキノンとベンゾトリアゾールの両方を非水電解液に添加することによって電池の充放電サイクル特性が向上する原因についても明確にはわかっていないが、この場合についても先のナフトキノンとベンゾトリアゾールの両方を非水電解液に添加した場合と同じ原因が考えられる。なお、実施例6ではナフトキノンとベンゾトリアゾールの両方を添加剤として用いた※

※が、ここでは特に例示しなかったがナフトキノンとベンゾキノンの両方を用いてもサイクル特性が改善されることが明らかとなっている。この原因も先のナフトキノンとベンゾトリアゾールの両方を非水電解液に添加した場合と同じ原因が考えられる。

【0035】

20 【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池は、非水電解液に、ナフトキノン、フルオレン、エポキシド、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びHALS系光安定剤の少なくとも一種、あるいは、ベンゾトリアゾール及びベンゾキノンの両者が添加されているため、充放電時の電解液の分解劣化が生じにくく、その結果、充放電サイクル特性に非常に優れる。

30 【0036】それゆえ、本発明の非水電解液二次電池は長い寿命の二次電池が特に要求される用途に最適である。例えば、携帯電話、携帯用ノート型パソコン等、使用頻度が高く頻繁に充放電がなされる電子機器のバッテリーに使用すれば、長い期間一つの電池で電子機器を正常に作動することができる。このことは、電池の交換回数を減らすことにつながり、利用する者にとっては交換の手間が省けるだけでなく、交換コストも省けるため経済的にも大変便利となる。

【図面の簡単な説明】

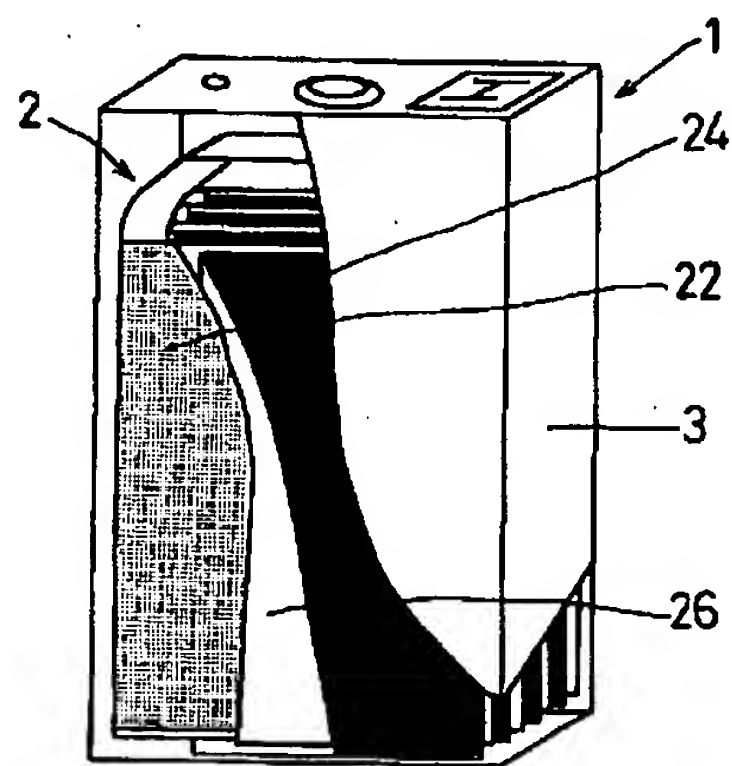
【図1】この図は、実施例1の非水電解液二次電池を模式的に示す電池の部分断面図である。

40 【図2】この図は、実施例1及び実施例2、並びに比較例1の各電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

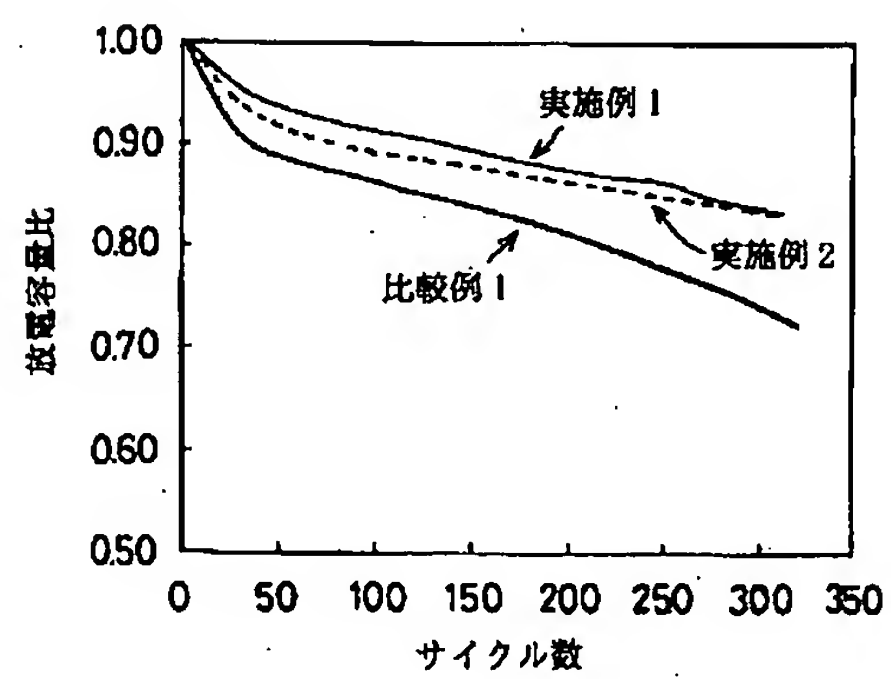
【符号の説明】

1：電池、2：電極体 3：ケース 22：正極 24：負極 26：セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 漆原 勝  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内